

PAT-NO: JP402229025A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02229025 A
TITLE: THERMOFORMED POLYESTER VESSEL
PUBN-DATE: September 11, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJITA, AKIHIDE	
NAITO, HIROSHI	
HASHIMURA, TETSUTARO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KANEBO LTD	N/A

APPL-NO: JP01050810
APPL-DATE: March 1, 1989

INT-CL (IPC): B29C051/14 , B32B027/36 , B65D001/09

US-CL-CURRENT: 264/299

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve impact strength, especially that of a low temperature, by a method wherein polyethylene terephthalate (layer A) containing a specific, inorganic particle and polyethylene terephthalate (layer B) containing polyolefin and a crystal nucleator are laminated, a layer A side is brought into contact with a mold and then thermoforming is performed.

CONSTITUTION: Polyethylene terephthalate PET (layer A) containing 0.1-10wt.% inorganic particle whose mean particle diameter is 0.1-20 μ and having intrinsic viscosity of 0.6-0.95 and polyolefin terephthalate PET (layer B) containing 1-10wt.% polyolefin having a repeating unit induced through a monomer containing 2-6 pieces of carbon atoms and a 0-3wt.% crystal nucleator and having intrinsic viscosity of 0.7-1.1 are made into a sheet by laminating them. Then a layer A side is thermoformed by bringing the same into contact with a die. A sheet obtained by laminating the layer A obtained by compounding inorganic particle of crystal nucleator with the PET which is easily crystallizable and has low intrinsic viscosity and the layer B obtained by compounding the polyolefin of an impact modifier with the PET which is advantageous for impact resistance and has high intrinsic viscosity is thermoformed by bringing the layer A side into contact with the die and excellent high-cycle properties and low-temperature impact properties are fulfilled at a time.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-229025

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月11日

B 29 C 51/14

6660-4F

B 32 B 27/36

7016-4F

B 65 D 1/09

// B 29 K 67:00

B 29 L 22:00

4F
6671-3E

B 65 D 1/00

B

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 熱成形ポリエステル容器

⑯ 特 願 平1-50810

⑰ 出 願 平1(1989)3月1日

⑱ 発 明 者 藤 田 昭 秀 山口県防府市鐘紡町4-1

⑲ 発 明 者 内 藤 寛 山口県防府市鐘紡町5-2-5

⑳ 発 明 者 橋 村 鉄 太 郎 山口県防府市鐘紡町6-2-206

㉑ 出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

明 細 書

1. 発明の名称

熱成形ポリエステル容器

2. 特許請求の範囲

平均粒子径0.1~200 μ の無機粒子0.1~

10重量%を含む固有粘度0.6~0.95のポリエチレンテレフタレート(A層)及び炭素原子2~6個を含有するモノマーより誘導された繰り返し単位を有するポリオレフィン(1~10重量%と結晶核剤を0~3重量%含む固有粘度0.7~1.1のポリエチレンテレフタレート(B層)を積層してシートとした後、A層側を金型に接触させて熱成形したことを特徴とするポリエステル容器。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は改善されたオープンブル食品容器、更に詳しくは、成形性及び耐衝撃性の優れた熱成形部分結晶化ポリエステル容器に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする問題

点)

ポリエチレンテレフタレート(PET)に代表される結晶性ポリエステル樹脂は繊維を初めとしてシート、フィルム用ポリマーとして広く使用されているが、その優れた耐薬品性及び低ガス透過性を生かして炭酸飲料、ジュース、ビール等飲料用ボトル、化粧品容器、食品用トレー等にも応用されるようになって来た。中でも電子レンジ/オープンの急速な普及により、冷蔵庫や冷凍庫で保存した食品をそのまま電子レンジ/オープンで調理する機会が増え、それに対応する熱安定性を有する容器の要求が高まって来た。即ち、通常の電子レンジ/オープンで使用される200℃を超える温度に耐え、且つ、-20℃以下の低温の保存中や搬送及び調理迄の取扱いに於ても破損しない容器が必要となって来た。

ポリエチレンテレフタレートの2軸延伸フィルムは、耐熱性及び機械的強度に優れるけれども真空成形の様な熱成形が出来ず、ブリストアバック容器等の分野には採用できない。従って、射出成形

或いは、一旦シート状に押出成形した後、該シートを變形させるのに充分な温度まで予熱して賦形する真空成形等の熱成形法が採用されている。しかし、トレーの様な薄肉の成形品を得るにはフローマークやウエルド層の発生しない後者の方法が有利であり、一般的な方法として用いられている。賦形された成形品はそのままでは結晶化度が低く、200℃以上の高温には全く耐えられるものではない。その為、賦形工程と同じ、又は引続いて熱処理を行い結晶化度を上げ、ポリエチレンテレフタレートの融点近く、即ち200℃以上の耐熱性を付与している。

他成分を含まない未変性ポリエステルであっても前記方法により、結晶化度を上げることは出来るが、加熱結晶化温度を高くするかもしくは処理時間を長くする必要があり、極めて生産性が悪い。又、金型表面に粘着し易い傾向があり、成形品の變形を誘起し、製品の品位を低下させる。加えて、該最終製品の衝撃強度が多く用途に対して不充分である。

- 3 -

を製造することにより、優れた成形性、衝撃強度を達成できることを見出し本発明に至った。

(問題を解決する為の手段)

即ち、本発明は、平均粒子径0.1~20 μ の無機粒子0.1~10重量%を含む固有粘度0.6~0.95のポリエチレンテレフタレート(A層)及び、炭素原子2~6個を含有するモノマーより誘導された繰返し単位を有するポリオレフィンを1~10重量%及び結晶核剤を0~3重量%含む固有粘度0.7~1.1のポリエチレンテレフタレート(B層)を積層してシートとした後、A層側を金型に接触させて熱成形したポリエステル容器である。

本発明の構成要件について、以下説明する。

A層に用いる、ポリエチレンテレフタレートは、20℃に於て重量比60/40のフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒中で測定した固有粘度が、0.6~0.95が好ましく、0.80~0.9が特に好ましい。固有粘度の低いポリエチレンテレフタレートの方が結晶化速度の点からでは有利では

従って、結晶化度を速やかに上げる為の結晶成長の核となる物質(核剤)と、衝撃改善効果を有するクラック防止剤(好ましくはポリオレフィン)を配合するのが常法である。これらの方法により製品の結晶化速度、耐衝撃性が改善されているが、結晶化速度を速める為の核剤により、該最終製品の結晶化度が上がり過ぎる為に衝撃強度、特に低温時の衝撃強度が充分とはいえなかった。

その為、結晶化促進効果とクラック防止効果を共有する高分子系核剤(好ましくはポリオレフィン)を配合する方法が考えられ、低温衝撃強度は大巾に改善された。

しかしながら、この様な方法では、高速で熱成形容器を生産する場合、結晶化速度が充分でなく、製品を金型から取りはずす場合に離型不良となり、型くずれを起こし製品の品位を著しく低下させるという問題点があった。

本発明者等は、このような従来の問題点を解決するために鋭意検討した結果、組成の異なる2層構造を有するシートから熱成形ポリエステル容器

- 4 -

あるが、低温衝撃が低くなる為、少なくとも0.6が必要である。逆に固有粘度が0.95を超えるものは低温時の衝撃に対して有利であるが、熱成形の際の結晶化速度が遅くなり成形サイクルを上げる場合には不利である。

また無機粒子としては、通常、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、シリカ、珪酸塩、硫酸バリウム、クラストナイト、カオリン、カーボンブラック等があげられるが、タルク、カーボンブラック、酸化亜鉛が好ましい。これらの中で特に優れた結晶化促進効果を有するものはタルク(主として $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)である。また無機粒子の平均粒子径は0.1~20 μ のものが好ましく特に0.5~10 μ のものが好ましい。粒子径の小さいもの即ち、0.5 μ 未満、特に0.1 μ 未満のものはマトリックスとなるポリエチレンテレフタレートに配合する時2次凝集が発生し易く、核剤としての効果を損うばかりでなく凝集物による成形品の外観、品位を低下させるという欠点を有す

- 5 -

- 6 -

る。

一方、粒子径が 10μ を超えるもの、特に 20μ を超えるものは、結晶化促進効果が低い為、適当でない。またその配合量は、 $0.1\sim 10$ 重量%が必要であり、 $0.3\sim 7$ 重量%が好ましく、特に $0.5\sim 5$ 重量%が好ましい。配合量が 0.1% 未満では未変性ポリエチレンテレフタレートの結晶化速度と変らず結晶化させる為の熱処理温度を高くしたり、処理時間を長くしなければならず、金型からの取外しが困難となったり生産性が低下し不適である。一方配合量を多くしてゆくと熱成形時の到達結晶化度が高くなり耐衝撃性が低下する傾向がある上、一定量以上では大きな結晶化速度の向上はみられない。更に熱成形時の賦型性が悪くなって、成形条件巾が狭くなる為、配合量は、 10 重量%未満に抑えることが好ましい。

B層に用いるポリエチレンテレフタレートは 20°C に於て、重量比 $60/40$ のフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒中で測定した固有粘度が $0.7\sim 1.1$ 好ましくは $0.85\sim 1.05$ が必要

である。固有粘度の低いポリエチレンテレフタレートは、低温衝撃が低くなる為に少なくとも 0.7 好ましくは 0.85 以上が必要である。逆に固有粘度が 1.1 を超えるものは、低温時の衝撃強度に対して有利であるが、シートとする時の熔融温度が極めて高くなり、その為の粘度低下が大きくなって、実用上の利点はなくなる。

またポリオレフィン炭素数 $2\sim 6$ 個を含有するモノマーより誘導された繰り返し単位を有するものが適当であり、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン、ポリメチルペンテンが例として挙げられる。中でもポリエチレン及びポリプロピレンが好ましい。一般にポリオレフィンは、ポリエチレンテレフタレートに比べガラス転移点が低く、衝撃に対して抗力を有する。従って、ポリオレフィンを配合することにより、結晶化度を上げたポリエチレンテレフタレートの耐衝撃性を向上させることが出来る。該ポリオレフィンの配合量は、 $1\sim 10$ 重量%が必要

- 7 -

- 8 -

であり、特に $2\sim 8$ 重量%が好ましい。

1 重量%未満では、結晶化度が高くなったポリエチレンテレフタレートの衝撃強度を上げことは難しい。一方 10 重量%を超えると耐熱性の低下が大きくなり 200°C を超える使用に充分耐える事が出来なくなる。又、本発明に於いて、B層は、衝撃強度を大巾に下げない程度の無機粒子例えば TiO_2 、ヤシリカ、マイカ等を少量含有してもさしつかえない。通常熱成形後のスクラップは、多層にかかわらず、粉碎乾燥してリサイクルされるが、A層に含まれる無機粒子が少量B層に混入しても、衝撃強度の低下はほとんど見られない。

ところで、熱成形された製品の結晶化度は冷凍保存、搬送時等の耐衝撃強度を低下させない為に不必要に高くすることは好ましくない。一般に、製品の結晶化度は $15\sim 30\%$ 程度が適当とされている。製品の結晶化度が、 15% 未満では熱成形の際成形品取出し作業中の充分な寸法安定性ができず、一方製品の結晶化度が 30% を超えると衝撃強度、特に低温時の衝撃強度が低下する。

通常の単層のシートにより熱成形ポリエステル容器を製造する場合、タルク等の無機系核剤を含むものは製品の結晶化度が高くなり、耐衝撃性が低下する傾向がある。一方、ポリオレフィン系核剤のみを含むものは、結晶化速度が充分とは言えず、高速熱成形に不適である。

ところが、易結晶性の固有粘度の低いポリエチレンテレフタレートに結晶核剤である無機粒子(タルク)等を配合した層Aと耐衝撃性に有利である固有粘度の高いポリエチレンテレフタレートに衝撃改善剤であるポリオレフィンを配合した層Bを積層させたシートを、A層側を金型に接触させて熱成形した場合、優れたハイサイクル性と低温衝撃性を同時に達成できることがわかった。つまり、結晶化速度の異なる2層のシートを熱成形することにより、成形品の結晶化度を自由にコントロールすることが可能となったわけである。A層は極めて速い結晶化速度をもち、短時間の熱成形により結晶化度が高まる為、ハイサイクル成形においても、結晶化度不足による離型性不良を起

- 9 -

- 10 -

こすことはない。一方B層は、A層に比べてやや結晶化速度が遅い為に、熱成形時の到達結晶化度が低く抑えられ、更に衝撃改善剤としてのポリオレフィンを含む為、低温時の衝撃強度に非常に優れる。この様な特徴を有する2層を積層したシートより熱成形を行なう場合A層の結晶化度は25~35%、B層の結晶化度は15~25%にすることが好ましい。A層、B層の各結晶化度は、各層の組成、熱成形時の金型温度、成形時間により自由にコントロール可能である。一般に、ポリオレフィン特に好ましくはポリエチレン及び/又はポリプロピレンを配合する事により、到達結晶化度を低くコントロールする事が可能である。

本発明において積層シートのA層の占める厚さの割合は30%以下が好ましく特に10%以下が好ましい。A層の割合が30%よりも大きくなった場合、B層による衝撃改善効果は小さくなる。

本発明は、優れたハイサイクル性、衝撃強度を有するが、約140~170℃で熱成形された製品が実際に電子レンジ/オーブンで200℃以上

で加熱調理される時には、結晶化度が更に上昇し40~55%程度になるので十分な耐熱性を有していることは言うまでもない。

(発明の効果)

本発明容器は、高い結晶化速度による短い熱成形サイクルと適度に抑制された結晶化度による改善された低温衝撃強度及び高温使用時に高められた結晶化度による優れた耐熱性が得られるという極めて秀でた特性を備えており、TVディナーと称される調理済冷凍食品容器等に最適である。

(実施例)

実施例1~5及び比較例1~8

20℃の重量比60/40のフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒中で測定した固有粘度が0.6~1.2のポリエチレンテレフタレートを水分率0.01%以下に乾燥した後、下記第1表に示した割合で無機粒子(タルク)を配合させたA層及びポリオレフィン(線状低密度ポリエチレン)を配合させたB層を共押出機によりシートの厚み全体に占めるA層の割合が10%であるシートを作

- 1 2 -

製し、該シートを直接チルドキャストイングロール上に押し出し急冷させる。次いで該シートを予熱し柔い状態にし、雌型を取り付けた熱成形機によって第1表に示した成形サイクル及び金型温度165℃で熱成形を行って、縦157mm×横110mm×深さ34mmの容器を作製し、下記の事項について、評価を行った。

1. 耐衝撃性：容器に水200gを入れシールし、-30℃中で24時間放置した後、コンクリートの床面に容器の底部を下にして落下させ、50%破壊時の高さを測定し、60cm未満を×、60~80cmを△、80cm以上を○とした。
2. 離型性：成形体を金型より離型させる時の形状のくずれ状態にて評価する。金型通りの形状で円滑に成形体を取り出せた場合○、寸法が0~2mm延びた形状で取り出された場合を△、2mm以上延びた形状で取り出された場合を×とした。
3. 耐熱性：成形体を220℃のオーブンに60

分間放置して、全く変形のないものを○、容器側部のふくれや底部のへこみが2mm以内の場合を△、2mm以上の場合を×とした。但し、良好な外観を有する成形体が見られたもののみの評価を行った。

得られた結果を第1表に示す。

(以  日)

- 1 4 -

- 1 3 -

第 1 表

	ベースP.E.T 固有粘度	無機粒子配合量 (重量%) (A層)	ポリオレフィン配合量 (重量%) (B層)	無機粒子径 (ミクロン)	成形サイクル (秒)	耐衝撃性	成型性	耐熱性
実例 1	0.8	1	3	3~5	6	○	○	○
" 2	1.0	0.5	3	3~5	6	○	○	○
" 3	0.8	3	2	0.5~3	6	○	○	○
" 4	0.7	5	3	7~10	6	○	○	○
" 5	0.8	1	8	3~5	6	○	○	○
比較例 1	0.55	1	3	3~5	6	×	○	○
" 2	1.20	1	3	3~5	6	○	×	—
" 3	0.85	10.5	3	3~5	6	×	△	△
" 4	0.85	0	3	—	6	○	×	—
" 5	0.85	1	10.5	3~5	6	○	○	×
" 6	0.85	1	0.5	3~5	6	×	○	○
" 7	0.85	1	3	20~25	6	×	△	△
" 8	0.85	1	3	0~0.1	6	△	×	—

ポリエチレンテレフタレートの固有粘度が 0.65 以下の場合、結晶化は素速く進行し、離型性に優れるけれども、衝撃改善剤としてのポリオレフィンを配合しても衝撃強度に著しく劣り好ましくない。一方固有粘度が、1.1 以上の場合には、結晶化の進行が遅い為に、金型からの離型性が悪くなる。本発明においてポリエチレンテレフタレートの固有粘度は 0.7 ~ 1.0 のものが好ましいことが判る。一般にポリエチレンテレフタレート結晶化速度が遅いが、ポリオレフィンあるいは無機粒子等の核剤を配合したものは、結晶化が促進され、10 秒以内のサイクルで熱成形を行うことが出来る。しかし、核剤として無機粒子を配合せずポリオレフィンを配合したものは、耐衝撃性に優れるが、結晶化速度が不十分であり、成形サイクルを 6 秒以下にした場合に金型からの離型不良を起こす。

一般にポリオレフィンの配合量を増やす事により、熱成形時の金型離型は改良されるが、反面、耐熱性が低下する傾向がありポリオレフィンを

10% 以上含むものは、220℃ 以上の使用には不適である。又、比較的低粘度の PET にポリオレフィンを配合する事により結晶化速度が改善され、金型離型性は向上するが、反面ポリオレフィンの衝撃改善効果は著しく低下する。

一方核剤として、タルク等の無機粒子を配合した場合結晶化が素速く進行し、離型性に優れるけれども耐衝撃性に劣り、衝撃改善剤としてのポリオレフィンを併用した場合においても、その傾向は変わらない。

無機粒子の平均粒子径は、小さい方が好ましいが、マトリックスとなる PET 中で二次凝集が起こる 0.1 ミクロン以下は好ましくない事が判る。

実施例 6、7 及び比較例 9、10

固有粘度 0.85 のポリエチレンテレフタレートにタルク（平均粒子径 3 ~ 5 μ ）を 0.3% 配合した A 層及び固有粘度 0.95 のポリエチレンテレフタレートに低密度ポリエチレン（メルトインデックス 1.0）を 3% 配合した B 層を共押出機により A 層と B 層の割合が表 - 2 に示す通りのシートを

- 16 -

- 17 -

作製し、前記実施例と同様な方法で熱成形を行った。評価も前記実施例と同様な方法で実施し、得られた結果を、下記第 2 表に示す。

(以 白)



第 2 表

	シート全体の厚みに占める各層の割合 (%)		成形時間 (秒)	離型性	耐衝撃性
	A 層	B 層			
実施例 6	5	95	6	○	○
" 7	15	85	6	○	○
比較例 9	0	100	6	×	○
" 10	35	65	6	○	×

- 18 -

- 19 -

実施例 6 及び 7 の A 層の占める厚さの割合が 30 % 以下の共押出しシートにより、作製したトレーは、A 層の有する速い結晶化速度による優れた成形性及び離型性と B 層の有する優れた耐衝撃性の特性を合せ持つものであった。

比較例 9 における B 層のみのものは結晶化速度が遅いため成形サイクルを 5 秒にした場合、成形性が良好ではないことが判る。一方比較例 10 の A 層の割合が 30 % を超えるものは、衝撃強度が低く不適である。

特許出願人 鐘 紡 株 式 会 社

